

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/09224 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 69/28, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06566

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2000 (11.07.2000)

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OHLBACH, Frank  
[DE/DE]; Schulstr. 7, D-69221 Dossenheim (DE).  
LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler Ring 34,  
D-67069 Ludwigshafen (DE).



(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES FROM DINITRILES AND DIAMINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN AUS DINITRILEN UND DIAMINEN

WO 01/09224 A1

(57) Abstract: A method for producing polyamides from dinitriles and diamines by reacting at least one dinitrile and at least one diamine with water at a temperature of 90-400 °C, at a pressure of 0.1 - 50\*10<sup>6</sup> Pa and with a mol ratio of water to the sum of dinitrile plus diamine of at least 1:1 in the presence of a heterogeneous catalyst selected from the group consisting of aluminium oxide, zinc oxide, silicon oxide, oxides of the second to seventh subgroup of the periodic table, lanthanoid and actinide oxides, phyllosilicates and zeoliths; The invention also relates to polyamides obtained according to said method.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400 °C, einem Druck von 0,1 bis 50\*10<sup>6</sup> Pa und einem Molverhältnis von Wasser zu der Summe aus Dinitril und Diamin von mindestens 1:1 in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Zinnoxid, Siliciumoxid, Oxide der zweiten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems, Oxide der Lanthaniden und Aktiniden, Schichtsilikate, Zeolithe und gemäß diesem Verfahren erhältliche Polyamide.

## Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Dinitrilen und Di-  
5 aminen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Dinitrilen und Diamine und Wasser bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyamiden aus Dinitrilen und Di-aminen und Wasser, das eine gute Raum-Zeit-Ausbeute und eine einfache Katalysatorabtrennung gewährleistet.

15

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens einer Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C, einem Druck von 0,1 bis  $50 \cdot 10^6$  Pa und 20 einem Molverhältnis von Wasser zu der Summe aus Dinitril und Diamin von mindestens 1:1 in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Zinnoxid, Siliciumoxid, Oxide der zweiten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems, Oxide der Lanthaniden und Aktiniden, 25 Schichtsilikate, Zeolithe.

Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser, das die 30 folgende Stufen umfaßt:

- (1) Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \cdot 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, 35 das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,
- (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemisches bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des

Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

10 (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemisches aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370°C, und einem Druck von 0,1 bis 30 x 10<sup>6</sup> Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

15 Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

(1) Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis 35 x 10<sup>6</sup> Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

25 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemisches bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

30 (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemisches aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370°C, und einem Druck von 0,1 bis 30 x 10<sup>6</sup> Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

35 (4) Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis 35 x 10<sup>6</sup> Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird.

40 (5) weiteres Umsetzen des Umsetzungsgemisches bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 4, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

45 (6) weiteres Umsetzen des Umsetzungsgemisches bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 5, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemisches aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370°C und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

Vorzugsweise umfassen die vorstehenden Verfahren zusätzlich folgende Stufe:

(4) Nachkondensation des Produktgemisches bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

25 Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

30 (1) Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

40 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemisches bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so ge-

wählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen 5 Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(4) Nachkondensation der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester 10 Phase bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter 15 flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

Die prinzipielle Vorgehensweise des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten 20 DE-A-19 804 023 beschrieben.

Als Dinitrile können einzeln oder im Gemisch prinzipiell alle Dinitrile, d.h. Verbindungen mit mindestens zwei Nitrilgruppen, eingesetzt werden. Unter diesen sind die alpha,omega-Dinitrile 25 bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere alpha,omega-Alkylendinitrile mit 3 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt 3 bis 9 C-Atomen im Alkylenrest, oder Alkylaryldinitrile mit 7 bis 12 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen Einheit und den beiden Nitrilgruppen 30 eine Alkyliengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Alkylaryldinitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die beiden Nitrilgruppen in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Alkylendinitrile setzt man weiter bevorzugt li- 35 neare alpha,omega-Alkylendinitrile ein, wobei der Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) vorzugsweise 3 bis 11 C-Atome, weiter bevorzugt 3 bis 9 C-Atome enthält, wie 1,3-Dicyanopropan, 1,4-Dicyanobutan (Adipo- dinitril, ADN), 1,5-Dicyanopentan, 1,6-Dicyanohexan, 1,7-Dicyano- heptan, 1,8-Dicyanoctan, 1,9-Dicyanonan, besonders bevorzugt 40 Adipodinitril.

Adipodinitril kann nach an sich bekannten Verfahren durch doppelte katalytische Anlagerung von HCN an Butadien erhalten werden.

Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Dinitrile oder Gemische eines Dinitrils mit weiteren Comonomeren, wie Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, eingesetzt werden.

5 Als Diamine können einzeln oder im Gemisch prinzipiell alle Diamine, d.h. Verbindungen mit mindestens zwei Aminogruppen, eingesetzt werden. Unter diesen sind die alpha,omega-Diamine bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere alpha,omega-Alkylendiamine mit 3 bis 14 C-Atomen, weiter bevorzugt 3 bis 10 C-Atomen im 10 Alkylenrest, oder Alkylaryldiamine mit 9 bis 14 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen Einheit und den beiden Aminogruppen eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Alkylaryldiaminen sind insbesondere solche bevorzugt, die die 15 beiden Aminogruppen in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

Als alpha,omega-Alkylendiamine setzt man weiter bevorzugt lineare alpha,omega-Alkylendiamine ein, wobei der Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) vorzugsweise 3 bis 14 C-Atome, weiter bevorzugt 3 bis 10 C-Atome 20 enthält, wie 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin, HMD), 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminoctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Dicyanodecan, besonders bevorzugt Hexamethylendiamin.

25 Hexamethylendiamin kann nach an sich bekannten Verfahren durch doppelte katalytische Hydrierung der Nitrilgruppen von Adipodinitril erhalten werden.

Vorteilhaft kann das Diamin in Wasser gelöst eingesetzt werden.  
30

Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Diamine oder Gemische eines Dinitrils mit weiteren Comonomeren, eingesetzt werden.

35 Das molekulare Verhältnis von Dinitril zu Diamin, wobei bei den nachfolgenden Mengenangaben unter Dinitril die Summe aus Dinitril und gegebenenfalls eingesetzter Dinitril-Äquivalente, also Verbindungen, die unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen wie ein Dinitril reagieren, wie Dicarbonsäuren, 40 verstanden werden, und unter Diamin die Summe aus Diamin und gegebenenfalls eingesetzter Diamin-Äquivalente, also Verbindungen, die unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen wie ein Diamin reagieren, verstanden werden, sollte vorteilhaft zwischen 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,8 bis 1,2, insbesondere 1 betragen.

In einer besonderen Ausführungsform, insbesondere wenn man Copolyamide oder verzweigte oder kettenverlängerte Polyamide herstellen möchte, setzt man anstelle von reinem Dinitril und reinem Diamin folgendes Gemisch ein:

5

50 bis 99,99, bevorzugt 80 bis 90 Gew.-% Dinitril und Diamin in Summe,

0,01 bis 50, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer 10 Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ , $\omega$ -Dicarbonsäuren, aromatischen C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren und C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbonsäuren,

0 bis unter 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines Aminonitrils sowie 15

0 bis 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines  $\alpha$ , $\omega$ -C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aminosäure oder des entsprechenden Lactams,

0 bis 10 Gew.-% mindestens einer anorganischen Säure oder deren 20 Salz,

wobei die Summe der einzelnen Gewichtsprozentangaben 100 % beträgt.

25 Als Dicarbonsäuren kann man aliphatische C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ , $\omega$ -Dicarbonsäurer, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, bevorzugt Adipinsäure und Sebazinsäure, besonders bevorzugt Adipinsäure, und aromatische C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure sowie

30 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclohexandicarbonsäure einsetzen.

Des weiteren ist es auch möglich, Salze aus den genannten Dicarbonsäuren und Diaminen einzusetzen, insbesondere das Salz 35 aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin, sogenanntes AH-Salz.

Als Aminonitril können einzeln oder im Gemisch prinzipiell alle Aminonitrile, d.h. Verbindungen, die sowohl mindestens eine Amino- als auch mindestens eine Nitrilgruppe aufweisen, eingesetzt werden. Unter diesen sind  $\alpha$ -Aminonitrile bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere  $\alpha$ -Aminoalkylnitrile mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen 45 Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylarylnitri-

len sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitrogruppe in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

Als  $\omega$ -Aminoalkynitril setzt man weiter bevorzugt lineare  $\omega$ -Aminoalkynitrile ein, wobei der Alkylenrest ( $-\text{CH}_2-$ ) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, weiter bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 6-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 7-Amino-1-cyanoheptan, 8-Amino-1-cyanoheptan, 9-Amino-1-cyanoctan, 10-Amino-1-cyanononan, besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

10

6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, beispielsweise beschrieben in DE-A 836,938, DE-A 848,654 oder US 5 151 543.

15

Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Aminonitrile oder Gemische eines Aminonitrils mit weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

20

Gewünschtenfalls kann man auch Diamine, Dinitrile und Aminonitrile, die sich von verzweigten Alkylen- oder Arylen- oder Alkylarylenen ableiten, verwenden.

25

Als  $\alpha,\omega$ -C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aminosäure kann man 5-Aminopentansäure, 6-Aminohexsäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Aminooctansäure, 9-Aminononansäure, 10-Aminodecansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure, bevorzugt 6-Aminohexansäure, einsetzen.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren führt man bei Temperaturen von 90 bis 400°C, vorteilhaft 150 bis 350°C, durch bei Drücken von 0,1 bis  $50 \times 10^6$  Pa.

35

Als heterogene Katalysatoren können Oxide ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Zinnoxid, Siliciumoxid als pyrogen hergestelltes Siliciumoxid, als Kieselgel, Kieselgur, Quarz, Schichtsilikat oder Mischungen derselben, weiterhin Oxide der Metalle der zweiten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems, wie Titandioxid, amorph, als Anatas oder Rutil, Zirkinoxid, Zinkoxid, Oxide der Lanthaniden und Aktiniden, wie Ceroxid, Thoriumoxid, Praseodymoxid, Samariumoxid, Seltenerd-Mischoxide oder Mischungen der zuvor genannten Oxide eingesetzt werden.

Weitere Katalysatoren können beispielsweise sein:

Vanadinumoxid, Nioboxid, Eisenoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid oder Mischungen davon. Mischungen der genannten Oxide untereinander sind ebenfalls möglich. Auch einige Sulfide, Selenide und Telluride wie Zink-Tellurid, Zinn-Selenid, Molybdän-

sulfid, Wolframsulfid, Sulfide des Nickels, Zinks und Chroms sind einsetzbar.

Die vorstehend genannten Verbindungen können mit Verbindungen der 5 1. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems dotiert sein bzw. diese enthalten.

Weiterhin sind Zeolithe, wie Beta-Zeolithe, Phosphate und Heteropolysäuren, sowie saure und alkalische Ionenaustauscher wie bei-  
10 spielsweise Naphion® als geeignete Katalysatoren zu nennen.

Gegebenenfalls können diese Katalysatoren bis zu jeweils 50 Gew.-% an Kupfer, Zinn, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Palladium, Platin, Silber oder Rhodium enthalten.

15

Bevorzugt sind Katalysatoren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Beta-Zeolith, Schichtsilikat und insbesondere Titandioxid, wobei das Titandioxid vorteilhaft aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis 40 Gew.-% des Titandioxids 20 durch Wolframoxid ersetzt sein können, oder deren Gemische. Solche Katalysatoren sind besonders bevorzugt, wenn sie als Brönstedt-Säure fungieren können.

Die Katalysatoren können je nach der Zusammensetzung des Kataly-  
25 sators als Vollkontakt oder Trägerkatalysator verwendet werden.

So kann z.B. Titandioxid als Titandioxid-Strang oder als auf einen Träger in dünner Schicht aufgebrachtes Titandioxid eingesetzt werden. Zum Aufbringen von Titandioxid auf einen Träger wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkondioxid sind alle in der 30 Literatur beschriebenen Methoden verwendbar. So kann eine dünne Titandioxid-Schicht durch Hydrolyse von Ti-Organylen wie Ti-Iso-propylat oder Ti-Butylat, oder durch Hydrolyse von  $TiCl_4$  oder anderen anorganischen Ti-haltigen Verbindungen aufgebracht werden. Auch Titandioxid-haltige Sole sind verwendbar.

35

Weitere geeignete Verbindungen sind Zirkonylchlorid, Aluminiumnitrat und Cernitrat.

Geeignete Träger sind Pulver, Stränge oder Tabletten der genann-  
40 ten Oxide selbst oder anderer stabiler Oxide wie Siliciumdioxid. Die verwendeten Träger können zur Verbesserung des Stofftrans-ports makroporös ausgestaltet sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskonti-  
45 nuierlich durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß setzt man Wasser in einem Molverhältnis von der Summe aus Dinitril und Diamin zu Wasser von mindestens 1:1, vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:10, besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:8, ganz besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:6, ein, wobei der Einsatz von Wasser im Überschuß, bezogen auf die Summe aus Dinitril und Diamin bevorzugt ist.

Vorteilhaft wird in einer ersten Stufe (Stufe 1) mindestens ein Dinitril und mindestens ein Diamin mit Wasser, bei einer Temperatur von ungefähr 90 bis ungefähr 400°C, vorzugsweise ungefähr 180 bis ungefähr 310°C und insbesondere bei ungefähr 220 bis ungefähr 270°C erhitzt, wobei ein Druck von ungefähr 0,1 bis ungefähr  $15 \times 10^6$  Pa, vorzugsweise ungefähr 1 bis ungefähr  $10 \times 10^6$  Pa und insbesondere ungefähr 4 bis ungefähr  $9 \times 10^6$  Pa eingestellt wird. Dabei können in dieser Stufe Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase und ein Gemisch aus flüssiger oder fester Phase und einer gasförmigen Phase erhalten werden.

Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Umsetzungsgemisch, während die gasförmige Phase abgetrennt wird. Dabei können im Rahmen dieser Stufe die gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch kann zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen. Selbstverständlich können Druck und Temperatur auch so aufeinander abgestimmt werden, daß das Reaktionsgemisch einphasig-fest oder -flüssig vorliegt.

Die Abtrennung der Gasphase kann durch den Einsatz von gerührten oder nicht-gerührten Abscheidekesseln oder Kesselkaskaden sowie durch den Einsatz von Verdampferapparaten erfolgen, z.B. durch Umlaufverdampfer oder Dünnschichtverdampfer, wie z.B. durch Filmextruder oder durch Ringscheibenreaktoren, die eine vergrößerte Phasengrenzfläche garantieren. Gegebenenfalls ist ein Umpumpen der Reaktionsmischung bzw. der Einsatz eines Schlaufenreaktors notwendig, um die Phasengrenzfläche zu vergrößern. Des Weiteren kann die Abtrennung der Gasphase durch die Zugabe von Wasserdampf oder Inertgas in die flüssige Phase gefördert werden.

Bevorzugt wird bei einer vorgewählten Temperatur der Druck so eingestellt, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von

Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Säureamidgruppen beschleunigt werden.

Bevorzugt wird bei der zweiphasigen Fahrweise ein Druck gewählt, 5 der größer ist als der zur Massetemperatur der Reaktionsmischung gehörenden Dampfdruck von reinem Wasser, jedoch kleiner als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der zweiphasigen 10 Fahrweise wird ein senkrecht stehendes Strömungsrohr eingesetzt, das von unten nach oben durchströmt wird und gewünschtenfalls oberhalb des Produktausgangs eine weitere Öffnung zur Gasphasen- abtrennung aufweist. Dieser Rohrreaktor kann vollständig oder teilweise mit Katalysatorgranulat gefüllt sein. In einer bevor- 15 zugten Ausführungsform ist der senkrecht stehende Reaktor bei zweiphasiger Fahrweise maximal bis zur Phasengrenze mit Katalysatormaterial gefüllt.

In einer anderen, besonders bevorzugten Ausführungsform der er- 20 sten Stufe wird der Druck so gewählt, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt, d.h. im Reaktor keine Gasphase vorhanden ist. Bei dieser einphasigen Fahrweise ist die bevorzugte Ausführungsform ein Strömungsrohr, gefüllt ausschließlich mit Katalysatormaterial.

25 Vorteilhaft kann das Dinitril/Diamin/Wasser-Gemisch vor der Einführung in die erste Stufe mit Hilfe eines Wärmetauschers erhitzt werden. Selbstverständlich können Dinitril, Diamin und das Wasser auch getrennt voneinander erhitzt und in der ersten Stufe durch 30 den Einsatz von Mischelementen vermischt werden.

Bzgl. der Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der ersten Stufe bestehen keinerlei Beschränkungen; sie wird jedoch im allgemeinen im Bereich von ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, 35 vorzugsweise zwischen ungefähr 30 Minuten und ungefähr 6 Stunden gewählt.

Obwohl auch bzgl. des Umsatzes an Nitrilgruppen in Stufe 1 keinerlei Beschränkungen existieren, beträgt insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen der Umsatz an Nitrilgruppen in Stufe 1 im allgemeinen nicht weniger als ungefähr 70 mol-%, vorzugsweise mindestens ungefähr 95 mol-% und insbesondere ungefähr 97 bis ungefähr 99 mol-%, jeweils bezogen auf die Molzahl an eingesetztem Dinitril und Diamin.

Den Umsatz an Nitrilgruppen ermittelt man üblicherweise mittels IR-Spektroskopie (CN-Valenz-Schwingung bei 2247 Wellenzahlen), NMR oder HPLC, bevorzugt durch IR-Spektroskopie.

- 5 Weiterhin ist es erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen, die Umsetzung in Stufe 1 auch in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorsäure, phosphorige Säure und hypophosphorige Säure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze und Ammoniumsalze wie  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,
- 10  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_2$  durchzuführen, wobei man das Molverhältnis von der Summe aus Dinitril und Diamin zu Phosphorverbindungen im Bereich von 0,01:1 bis 1:1, bevorzugt von 0,01:1 bis 0,1:1 wählt.
- 15 Die Umsetzung wird in Stufe 1 in einem Strömungsrohr durchgeführt, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 - 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält. Wird sehr reines Dinitril und sehr reines Diamin eingesetzt, so sollte der Anteil an Anatas im Titandioxid-Katalysator möglichst hoch sein. Vorzugsweise wird ein reiner Anatas-Katalysator eingesetzt. Enthält das eingesetzte Dinitril oder das eingesetzte Diamin Verunreinigungen, beispielsweise 1 bis 3
- 20 25 Gew.-% an Verunreinigungen, so wird vorzugsweise ein Titandioxid-Katalysator eingesetzt, der ein Gemisch aus Anatas und Rutil enthält. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Anatas 70 bis 80 Gew.-% und der Anteil an Rutil 20 bis 30 Gew.-%. Besonders bevorzugt wird in diesem Fall ein Titandioxid-Katalysator aus etwa 70
- 30 35 Gew.-% Anatas und etwa 30 Gew.-% Rutil eingesetzt. Der Katalysator weist vorzugsweise ein Porenvolumen von 0,1 bis 5 ml/g, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 ml/g auf. Der mittlere Porendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,005 bis 0,1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,01 bis 0,06  $\mu\text{m}$ . Wird mit hochviskosen Produkten gearbeitet, sollte der mittlere Porendurchmesser groß gewählt werden. Die Schneidhärte ist vorzugsweise größer 20 N, besonders bevorzugt > 25 N. Die BET-Oberfläche beträgt vorzugsweise mehr als 40  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt mehr als 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . Bei einer kleiner gewählten BET-Oberfläche sollte das Schüttvolumen entsprechend höher gewählt werden, um eine ausreichende Katalysatoraktivität zu gewährleisten. Besonders bevorzugte Katalysatoren weisen folgende Eigenschaften auf: 100 % Anatas; 0,3 ml/g Porenvolumen; 0,02  $\mu\text{m}$  mittlerer Porendurchmesser; 32 N Schneidhärte; 116  $\text{m}^2/\text{g}$  BET-Oberfläche oder 84 Gew.-% Anatas; 16 Gew.-% Rutil; 0,3 ml/g Poren-
- 40 45 volumen; 0,03  $\mu\text{m}$  mittlerer Porendurchmesser; 26 N Schneidhärte; 46  $\text{m}^2/\text{g}$  BET-Oberfläche. Die Katalysatoren können dabei aus handelsüblicher Pulvern, wie sie beispielsweise von Degussa, Finti oder

## 12

Kemira angeboten werden, hergestellt werden. Beim Einsatz eines Anteils an Wolframoxid werden bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% des Titan-dioxids durch Wolframoxid ersetzt. Die Konfektionierung der 5 Katalysatoren kann wie in Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, Seiten 98ff beschrieben erfolgen. Der Katalysator kann in jeder beliebigen geeigneten Form eingesetzt werden. Vorzugsweise wird er in Form von Formkörpern, Strängen oder Granulat, insbesondere von Granulat eingesetzt. Das Granulat ist dabei vorzugsweise so groß, daß es vom 10 Produktgemisch gut abtrennbar ist und bei der Umsetzung die Fließfähigkeit des Produkts nicht beeinträchtigt.

Durch die Granulatform des Katalysators ist es möglich, ihn am 15 Austrag der ersten Stufe mechanisch abzutrennen. Beispielsweise werden dazu mechanische Filter oder Siebe am Austrag der ersten Stufe vorgesehen. Wird der Katalysator zudem in der zweiten und/oder dritten Stufe ebenfalls verwendet, so liegt er vorzugsweise 20 in der gleichen Form vor.

20 Erfindungsgemäß wird das in der ersten Stufe erhaltene Umsetzungsgemisch in Stufe 2 bei einer Temperatur von ungefähr 200 (150) bis ungefähr 350 (400) °C, vorzugsweise einer Temperatur im Bereich von ungefähr 210 (200) bis ungefähr 330 (330) °C und insbesondere im Bereich von ungefähr 230 (230) bis ungefähr 270 (290) °C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1 weiter umgesetzt. Vorzugsweise ist der Druck in der zweiten Stufe mindestens ungefähr  $0,5 \times 10^6$  Pa niedriger als der Druck in Stufe 1, wobei im allgemeinen der Druck im Bereich von ungefähr 30 0,1 bis ungefähr  $45 \times 10^6$  Pa, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr  $15 \times 10^6$  Pa und insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr  $6 \times 10^6$  Pa liegt (Werte in Klammern: ohne Katalysator).

Dabei werden in Stufe 2 die Temperatur und der Druck so gewählt, 35 daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird.

40 Die erste gasförmige Phase, die im wesentlichen aus Ammoniak und Wasserdampf besteht, entfernt man im allgemeinen kontinuierlich mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung, wie einer Destillationskolonne. Die bei dieser Destillation ggf. mitabgeschiedenen 45 organischen Bestandteile des Destillats, im überwiegendem Maße

nicht umgesetztes Dinitril und Diamin, können in Stufe 1 und/oder Stufe 2 vollständig oder teilweise zurückgeführt werden.

Die Verweilzeit des Umsetzungsgemisch in Stufe 2 unterliegt keinerlei Beschränkungen, beträgt jedoch im allgemeinen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 5 Stunden, vorzugsweise ungefähr 30 Minuten bis ungefähr 3 Stunden.

Die Produktleitung zwischen der ersten und zweiten Stufe enthält 10 ggf. Füllkörper, wie Raschig-Ringe oder Sulzer-Mischelemente, die eine kontrollierte Entspannung des Umsetzungsgemischs in die Gasphase ermöglichen. Dies trifft insbesondere auf die einphasige Betriebsweise zu.

15 Vorzugsweise enthält auch der Reaktor der zweiten Stufe das erfundungsgemäße Katalysatormaterial, insbesondere in Granulatform. Es wurde gefunden, daß der Reaktor im Vergleich zu einem katalysatorfreien Reaktor insbesondere bei höheren Drücken und/ oder bei einem großen Wasserüberschuß in der Reaktionsmischung 20 eine weitere Verbesserung der Produkteigenschaften ermöglicht. Temperatur und Druck sollten so gewählt sein, daß die Viskosität der Reaktionsmischung klein genug bleibt, um eine Verstopfung der Katalysatoroberfläche zu vermeiden. Erfundungsgemäß werden auch am Austrag der zweiten Verfahrensstufe Siebe oder Filter eingesetzt, die die Reinheit der Reaktionsmischung garantieren und den 25 Katalysator von der Reaktionsmischung trennen.

In Stufe 3 wird die erste flüssige oder die erste feste Phase oder das Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase mit 30 einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, vorzugsweise Wasser oder Wasserdampf, versetzt. Dies geschieht kontinuierlich. Die Menge an zugegebenem Wasser (als Flüssigkeit) liegt vorzugsweise im Bereich von ungefähr 50 bis ungefähr 1500 ml, weiter bevorzugt ungefähr 100 bis ungefähr 500 ml, jeweils 35 bezogen auf 1 kg der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase. Durch diesen Wasserzusatz werden in erster Linie die in der Stufe 2 verursachten Wasserverluste kompensiert und die Hydrolyse von Säureamidgruppen im Reaktionsgemisch gefördert. Daraus resultiert 40 als weiterer Vorteil dieser Erfindung, daß das Gemisch der Ausgangsprodukte, wie es in Stufe 1 eingesetzt wird, lediglich mit einem kleinen Wasserüberschuß eingesetzt werden kann.

Vorzugsweise wird die Wasser enthaltende gasförmige oder flüssige 45 Phase vor der Einleitung in Stufe 3 in einem Wärmetauscher vorgeheizt und anschließend mit der ersten flüssigen oder der ersten

festen Phase oder dem Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase vermischt. Dabei können ggf. Mischelemente im Reaktor eingesetzt werden, die die Durchmischung der Komponenten fördern. Stufe 3 kann bei einer Temperatur von 150 bis 370°C und einem Druck 5 von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa betrieben werden, beim Vorliegen einer erfindungsgemäßen Katalysatorschüttung können die für Stufe 1 geltenden Bedingungen angewendet werden. Die Temperatur beträgt sonst vorzugsweise 180 bis 300°C, besonders bevorzugt 220 bis 280°C. Der Druck beträgt vorzugsweise 1 bis  $10 \times 10^6$  Pa, besonders 10 bevorzugt  $2 \times 10^6$  bis  $7 \times 10^6$  Pa.

Dabei können Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß das Reaktionsgemisch einphasig-flüssig oder einphasig-fest vorliegt. In einer anderen Ausführungsform werden Druck und 15 Temperatur so gewählt, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus fester und flüssiger Phase sowie eine gasförmige Phase erhalten werden. Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Produktgemisch, während die gasförmige 20 Phase abgetrennt wird. Dabei können im Rahmen dieser Stufe die gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch 25 zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen.

Bei einer vorgewählten Temperatur kann der Druck so eingestellt werden, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der 30 übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Säureamidgruppen beschleunigt werden.

35 Die in dieser Stufe einsetzbaren Apparaturen/Reaktoren können mit denen der Stufe 1, wie oben diskutiert, identisch sein.

Die Verweilzeit in dieser Stufe unterliegt ebenfalls keinen Beschränkungen, aus wirtschaftlichen Gründen wählt man sie jedoch 40 im allgemeinen im Bereich zwischen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 60 bis ungefähr 8 Stunden, besonders bevorzugt ungefähr 60 Minuten bis ungefähr 6 Stunden.

45 Das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch kann dann, wie weiter unten beschrieben, weiterverarbeitet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Produktgemisch der Stufe 3 in einer vierten Stufe einer Nachkondensation bei einer Temperatur von ungefähr 200 bis ungefähr 350°C, vorzugsweise einer Temperatur von ungefähr 220 bis 300°C und insbesondere ungefähr 5 240 bis 270°C unterworfen. Stufe 4 wird bei einem Druck durchgeführt, der unterhalb des Drucks der Stufe 3 liegt, und vorzugsweise in einem Bereich von ungefähr 5 bis  $1000 \times 10^3$  Pa, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr  $300 \times 10^3$  Pa liegt. Im Rahmen dieser Stufe werden Temperatur und Druck so gewählt, daß eine 10 zweite Gasphase und eine zweite flüssige oder feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die das Polyamid enthalten, erhalten werden.

Vorzugsweise wird die Nachkondensation gemäß Stufe 4 so durchgeführt, daß die relative Viskosität (gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure) des Polyamids einen Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr 3,5 einnimmt.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man aus der flüssigen Phase gegebenenfalls vorhandenes Wasser mittels eines Inertgases wie Stickstoff austreiben.

Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in Stufe 4 richtet sich 25 insbesondere nach der gewünschten relativen Viskosität, der Temperatur, dem Druck und der in Stufe 3 zugesetzten Wassermenge.

Wird die Stufe 3 einphasig betrieben, so können in der Produktleitung zwischen der Stufe 3 und der Stufe 4 ggf. Füllkörper, be 30 stehend z.B. aus Raschig-Ringen oder Sulzer-Mischelementen, eingesetzt werden, welche eine kontrollierte Entspannung des Reaktionsgemischs in der Gasphase ermöglichen.

Auch die vierte Stufe kann mit dem erfindungsgemäßen Katalysator 35 betrieben werden. Es wurde gefunden, daß der Einsatz des Katalysators in der Verfahrensstufe 4 insbesondere dann den Molekulargewichtsaufbau verbessert, wenn die relative Viskosität des Austrags aus der dritten oder - im Falle der dreistufigen Fahrweise - zweiten Stufe kleiner ist als  $RV = 1,6$  - und/oder der molare 40 Nitrilgruppen- und Säureamidgehalt im Polymer größer als 1 % ist, jeweils bezogen auf die Summe der Molzahlen an eingesetztem Dinitril und Diamin.

In einer weiteren Ausführungsform kann erfindungsgemäß auf Stufe 45 3 verzichtet werden und zur Herstellung des Polyamids die Stufen (1), (2) und (4) ausgeführt werden.

Vorzugsweise wird diese Variante wie folgt durchgeführt:

In Stufe 1 wird wie vorstehend beschrieben umgesetzt.

Das Umsetzungsgemisch wird in Stufe 2 wie vorstehend beschrieben  
5 oder bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis unge-  
fähr 300°C und einem Druck im Bereich von ungefähr 1 bis ungefähr  
7 x 10<sup>6</sup> Pa behandelt, wobei der Druck in der zweiten Stufe minde-  
stens 0,5 x 10<sup>6</sup> Pa niedriger ist als in Stufe 1. Gleichzeitig wird  
die entstandene erste Gasphase von der ersten flüssigen Phase  
10 abgetrennt.

Die in Stufe 2 erhaltene erste flüssige Phase wird in Stufe 4 wie  
in Stufe 1 oder bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220  
bis 300°C und einem Druck im Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr  
15 300 x 10<sup>3</sup> Pa behandelt, wobei die dabei entstehende zweite, Wasser  
und Ammoniak enthaltende Gasphase von der zweiten flüssigen Phase  
abgetrennt wird. Innerhalb dieser Stufe wird die relative Visko-  
sität (gemessen wie oben definiert) des erhaltenen Polyamids auf  
einen gewünschten Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr  
20 3,5 durch Wahl der Temperatur und der Verweilzeit eingestellt.

Anschließend wird die so erhaltene zweite flüssige Phase nach  
üblichen Methoden ausgetragen und, falls dies erwünscht ist,  
aufgearbeitet.

25 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden  
Erfindung kann mindestens eine der in den jeweiligen Stufen  
erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen  
zurückgeführt werden.

30 30 Es ist weiterhin bevorzugt, daß in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder  
sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 die Temperatur und der  
Druck so gewählt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase  
oder ein Gemisch aus flüssiger und fester Phase und eine gasfö-  
35 mige Phase erhalten werden, und die gasförmige Phase abgetrennt  
wird.

In der Zeichnung ist in Fig 1. eine Vorrichtung zur Durchführung  
des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

40 40 Dabei bedeuten:

V	: Vorlage
ADN	: Adipodinitril
45 HMD	: Hexamethylenediamin
1	: Stufe 1
2	: Stufe 2

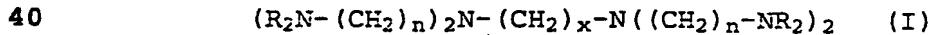
- 3 : Stufe 3
- 4 : Stufe 4
- A : Austrag.

5 Ferner kann man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch eine Kettenverlängerung oder eine Verzweigung oder eine Kombination aus beidem durchführen. Dazu werden dem Fachmann bekannte Substanzen zur Verzweigung bzw. Kettenverlängerung von Polymeren in den einzelnen Stufen zugesetzt. Vorzugsweise werden diese Sub-  
10 stanzen in Stufe 3 oder 4 zugesetzt.

Als einsetzbare Substanzen sind zu nennen:

Trifunktionelle Amine oder Carbonsäuren als Verzweiger bzw.  
15 Vernetzer. Beispiele geeigneter mindestens trifunktioneller Amine oder Carbonsäuren sind beschrieben in der EP-A-0 345 648. Die mindestens trifunktionellen Amine weisen mindestens drei Amino-  
gruppen auf, die zur Umsetzung mit Carbonsäuregruppen fähig sind. Sie weisen vorzugsweise keine Carbonsäuregruppen auf. Die minde-  
20 stens trifunktionellen Carbonsäuren weisen mindestens drei zur Umsetzung mit Aminen befähigte Carbonsäuregruppen auf, die beispielsweise auch in Form ihrer Derivate, wie Ester, vorliegen können. Die Carbonsäuren weisen vorzugsweise keine zur Reaktion mit Carbonsäuregruppen befähigten Aminogruppen auf. Beispiele ge-  
25 eigner Carbonsäuren sind Trimesinsäure, trimerisierte Fettsä-  
ren, die beispielsweise aus Ölsäure hergestellt sein können und 50 bis 60 C-Atome aufweisen können, Naphthalinpolycarbonsäuren, wie Naphthalin-1,3,5,7-tetracarbonsäure. Vorzugsweise sind die Carbonsäuren definierte organische Verbindungen und keine polyme-  
30 ren Verbindungen.

Amine mit mindestens 3 Aminogruppen sind beispielsweise Nitrilo-  
trialkylamin, insbesondere Nitrilotriethanamin, Dialkylentri-  
amine, insbesondere Diethylentriamin, Trialkylentetramine und  
35 Tetraalkylenpentamine, wobei die Alkylenreste vorzugsweise Ethylenreste sind. Weiterhin können als Amine Dendrimere verwendet werden. Vorzugsweise weisen die Dendrimere die allgemeine Formel I auf



in der

R H oder  $-(CH_2)_n-NR^1_2$  mit

45

R<sup>1</sup> H oder  $-(CH_2)_n-NR^2_2$  mit

R<sup>2</sup> H oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NR<sup>3</sup><sub>2</sub> mit

R<sup>3</sup> H oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub> ist,

5 n einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6 hat und

x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 14 hat.

Vorzugsweise weist n einen ganzzahligen Wert von 3 oder 4, ins-  
10 besondere 3 und x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6, vorzugs-  
weise von 2 bis 4, insbesondere 2 auf. Die Reste R können auch  
unabhängig voneinander die angegebenen Bedeutungen haben.

Vorzugsweise ist der Rest R ein Wasserstoffatom oder ein Rest  
- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>.

15

Geeignete Carbonsäuren sind solche mit 3 bis 10 Carbonsäure-  
gruppen, vorzugsweise 3 oder 4 Carbonsäuregruppen. Bevorzugte  
Carbonsäuren sind solche mit aromatischen und/oder heterocycli-  
schen Kernen. Beispiele sind Benzyl-, Naphthyl-, Anthracen-,

20 Biphenyl-, Triphenylreste oder Heterocyclen wie Pyridin,  
Bipyridin, Pyrrol, Indol, Furan, Thiophen, Purin, Chinolin, Phen-  
anthren, Porphyrin, Phthalocyanin, Naphthalocyanin. Bevorzugt  
sind 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure-Phthalocyanin, Naphthalo-  
cyanin, 3,5,5',5'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,3,5,7-Naphthalin-  
25 tetracarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, 3,5,3'5'-Bipyri-  
dyltetracarbonsäure, 3,5,3'5'-Benzophenontetracarbonsäure,  
1,3,6,8-Akridintetracarbonsäure, besonders bevorzugt  
1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure) und 1,2,4,5-Benzol-  
tetracarbonsäure. Derartige Verbindungen sind technisch erhält-  
30 lich oder können nach dem in der DE-A-43 12 182 beschriebenen  
Verfahren hergestellt werden. Bei der Verwendung von ortho-sub-  
stituierten aromatischen Verbindungen wird vorzugsweise eine  
Imidbildung durch Wahl geeigneter Umsetzungstemperaturen verhin-  
dert.

35

Diese Substanzen sind mindestens trifunktionell, vorzugsweise  
mindestens tetrafunktionell. Dabei kann die Anzahl der funktio-  
nellen Gruppen 3 bis 16, vorzugsweise 4 bis 10, besonders bevor-  
zugt 4 bis 8 betragen. Es werden in den erfindungsgemäßen Verfah-  
40 ren entweder mindestens trifunktionelle Amine oder mindestens  
trifunktionelle Carbonsäuren eingesetzt, jedoch keine Gemische  
aus entsprechenden Aminen oder Carbonsäuren. Geringe Mengen an  
mindestens trifunktionellen Aminen können jedoch den trifunktionellen  
Carbonsäuren enthalten sein und umgekehrt.

45

Die Substanzen liegen in der Menge von 1 bis 50  $\mu\text{mol/g}$  Polyamid, vorzugsweise 1 bis 35, besonders bevorzugt 1 bis 20  $\mu\text{mol/g}$  Polyamid vor. Vorzugsweise sind die Substanzen in einer Menge von 3 bis 150, besonders bevorzugt 5 bis 100, insbesondere 10 bis 70 5  $\mu\text{mol/g}$  Polyamid an Äquivalenten enthalten. Die Äquivalente beziehen sich dabei auf die Anzahl der funktionellen Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen.

Difunktionelle Carbonsäuren oder difunktionelle Amine dienen als 10 Kettenverlängerungsmittel. Sie weisen 2 Carbonsäuregruppen auf, die mit Aminogruppen umgesetzt werden können oder 2 Aminogruppen, die mit Carbonsäuren umgesetzt werden können. Die difunktionellen Carbonsäuren oder Amine enthalten außer den Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen keine weiteren funktionellen Gruppen, die mit 15 Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen reagieren können. Vorzugsweise enthalten sie keine weiteren funktionellen Gruppen. Beispiele geeigneter difunktioneller Amine sind solche, die mit difunktionellen Carbonsäuren Salze bilden. Sie können linear aliphatisch sein, wie C<sub>1-14</sub>-Alkylendiamin, vorzugsweise C<sub>2-6</sub>-Alkylen-20 diamin, beispielsweise Hexylendiamin. Sie können zudem cycloaliphatisch sein. Beispiele sind Isophorondiamin, Dicycycan, Laromin. Verzweigte aliphatische Diamine sind ebenfalls verwendbar, ein Beispiel ist Vestamin TMD (Trimethylhexamethylendiamin, hergestellt von der Hüls AG). Die gesamten Amine können jeweils 25 durch C<sub>1-12</sub>-, vorzugsweise C<sub>1-14</sub>-Alkylreste am Kohlenstoffgerüst substituiert sein.

Difunktionelle Carbonsäuren sind beispielsweise solche, die mit difunktionellen Diaminen Salze bilden. Es können lineare 30 aliphatische Dicarbonsäuren sein, die vorzugsweise C<sub>4-20</sub>-Dicarbonsäuren sind. Beispiele sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Suberinsäure. Sie können zudem aromatisch sein. Beispiele sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, wie auch dimerisierte Fettsäuren.

35 Die difunktionellen Grundbausteine (c) werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 55, besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15  $\mu\text{m/g}$  Polyamid eingesetzt.

40 Vorteilhaft trägt man das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch oder die zweite flüssige oder zweite feste Phase oder das Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase (aus Stufe 4), die das Polyamid enthalten, vorzugsweise eine Polymerschmelze, nach üblichen Methoden, beispielsweise mit Hilfe einer Pumpe, aus dem 45 Reaktionsgefäß aus. Anschließend kann man das erhaltene Polyamid nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in der DE-A 43 21

683 (S. 3, Z. 54 bis S. 4, Z.3) ausführlich beschrieben sind, aufarbeiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den Gehalt an cyclischem Dimer im erfindungsgemäß erhaltenen Polyamid-6 weiter reduzieren, indem man das Polyamid zuerst mit einer wäßrigen Lösung von Caprolactam und anschließend mit Wasser extrahiert und/oder der Gasphasenextraktion (beispielsweise beschrieben in der EP-A-0 284 968) unterwirft. Die bei dieser Nachbehandlung anfallenden niedermolekularen Bestandteile wie Caprolactam und seine linearen sowie cyclischen Oligomere, kann man in die erste und/oder zweite und/oder dritte Stufe zurückführen.

Dem Ausgangsgemisch und dem Reaktionsgemisch können in allen Stufen Kettenregler, wie aliphatische und aromatische Carbon- und Dicarbonsäuren, und Katalysatoren, wie sauerstoffhaltige Phosphorverbindungen, in Mengen im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten polyamidbildenden Monomeren und Aminonitrilen, zugesetzt werden. Geeignete Kettenregler sind zum Beispiel Propionsäure, Essigsäure, Benzoësäure, Terephthalsäure sowie Triacetondiamin.

Zusatz- und Füllstoffe wie Pigmente, Farbstoffe und Stabilisatoren werden in der Regel vor dem Granulieren, bevorzugt in der zweiten, dritten und vierten Stufe der Reaktionsmischung zugeführt. Besonders bevorzugt sind Füll- und Zusatzstoffe dann einzusetzen, wenn die Reaktions- bzw. Polymermischung im weiteren Verfahrensablauf nicht mehr in Gegenwart von Festbettkatalysatoren umgesetzt wird. Als Zusatzstoffe können die Zusammensetzungen von 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, eines oder mehrerer schlagzähmodifizierender Kautschuke enthalten.

Es können z.B. übliche Schlagzähmodifizier verwendet werden, die für Polyamide und/oder Polyarylenether geeignet sind.

Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, weisen im allgemeinen zwei wesentliche Merkmale auf: sie enthalten einen elastomeren Anteil, der eine Glastemperatur von weniger als -10°C, vorzugsweise von weniger als -30°C aufweist, und sie enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit dem Polyamid wechselwirken kann. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäure-ester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- und Oxazolingeruppen.

Als Kautschuke, die die Zähigkeit der Blends erhöhen, seien z.B. folgende genannt:

EP- bzw. EPDM-Kautschuke, die mit den obigen funktionellen Gruppen gepfropft wurden. Geeignete Pfropfreagentien sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylsäure, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

Diese Monomere können in der Schmelze oder in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Radikalstarters wie Cumolhydroperoxid auf das Polymere aufgepfpft werden.

Die unter den Polymeren A beschriebenen Copolymeren von  $\alpha$ -Olefinen, darunter insbesondere die Ethylenopolymeren können anstelle als Polymeren A auch als Kautschuke eingesetzt und den erfundungsgemäßen Zusammensetzungen als solche beigemischt werden.

Als weitere Gruppe von geeigneten Elastomeren sind Kern-Schale-Pfropfkautschuke zu nennen. Hierbei handelt es sich um in Emulsion hergestellte Pfropfkautschuke, die aus mindestens einem harten und einem weichen Bestandteil bestehen. Unter einem harten Bestandteil versteht man üblicherweise ein Polymerisat mit einer Glastemperatur von mindestens 25°C, unter einem weichen Bestandteil ein Polymerisat mit einer Glastemperatur von höchstens 0°C. Diese Produkte weisen eine Struktur aus einem Kern und mindestens einer Schale auf, wobei sich die Struktur durch die Reihenfolge der Monomerenzugabe ergibt. Die weichen Bestandteile leiten sich im allgemeinen von Butadien, Isopren, Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten oder Siloxanen und gegebenenfalls weiteren Comonomeren ab. Geeignete Siloxankerne können beispielsweise ausgehend von cyclischen oligomeren Octamethyltetrasiloxan oder Tetravinyltetramethyltetrasiloxan hergestellt werden. Diese können beispielsweise mit  $\gamma$ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan in einer ringöffnenden kationischen Polymerisation, vorzugsweise in Gegenwart von Sulfonsäuren, zu den weichen Siloxankernen umgesetzt werden. Die Siloxane können auch vernetzt werden, indem z.B. die Polymerisationsreaktion in Gegenwart von Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen wie Halogen oder Alkoxygruppen wie Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan durchgeführt wird. Als geeignete Comonomere sind hier z.B. Styrol, Acrylnitril und vernetzende oder pfropfaktive Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung wie Diallylphthalat, Divinylbenzol, Butandioldiacrylat oder Triallyl(iso)cyanurat zu nennen. Die harten Bestandteile leiten sich im allgemeinen von Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und deren Copolymerisaten ab, wobei hier

als Comonomere vorzugsweise Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat aufzuführen sind.

Bevorzugte Kern-Schale-Pfropfkautschuke enthalten einen weichen Kern und eine harte Schale oder einen harten Kern, eine erste weiche Schale und mindestens eine weitere harte Schale. Der Einbau von funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Carbonsäure-, Säure-anhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder 10 Halogenbenzylgruppen, erfolgt hierbei vorzugsweise durch den Zusatz geeignet funktionalisierter Monomere bei der Polymerisation der letzten Schale. Geeignete funktionalisierte Monomere sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Mono- oder Diester oder Maleinsäure, tert-Butyl(meth-)acrylat, Acrylsäure, 15 Glycidyl(meth-)acrylat und Vinyloxazolin. Der Anteil an Monomeren mit funktionellen Gruppen beträgt im allgemeinen 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kern-Schale-Pfropfkautschuks. Das Gewichtsverhältnis von weichen zu harten Bestandteilen beträgt im allgemeinen 1:9 20 bis 9:1, bevorzugt 3:7 bis 8:2.

Derartige Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 208 187 beschrieben.

25 Eine weitere Gruppe von geeigneten Schlagzähmodifizierern sind thermoplastische Polyester-Elastomere. Unter Polyesterelastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylen)ether-glykolen und kurzkettigen Segmenten, die sich von niedermolekularen Diolen und Dicarbonsäuren ableiten, enthalten. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US 3,651,014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte unter den Bezeichnungen Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) 35 und Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.) erhältlich.

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Kautschuke eingesetzt werden.

40 Als weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher zu nennen. Deren Anteil beträgt im allgemeinen 45 bis zu 40, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

• Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 4, bevorzugt 0,5 bis 3,5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, Seiten 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ( $2 \text{ PbCO}_3 \text{ Pb(OH)}_2$ ), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden

10 gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ ), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne an-organische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Bunt-pigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z.B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispergierung im Thermoplasten erleichtert wird.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden enthalten. Als Beispiel für 40 derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit 45 phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser

24

Verbindungen, vorzugsweise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte 5 Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stea-10 rinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

15 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Polyamid, herstellbar nach einem der Verfahren.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C, einem Druck von 0,1 bis  $50 \times 10^6$  Pa und einem Molverhältnis von Wasser zu der Summe aus Dinitril und Diamin von mindestens 1:1 in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Zinnoxid, Siliciumoxid, Oxide der zweiten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems, Oxide der Lanthaniden und Aktiniden, Schichtsilikate, Zeolithe.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man einen Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Beta-Zeolith, Schichtsilikat und Titandioxid einsetzt.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Katalysator Titandioxid, wobei das Titandioxid vorteilhaft aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, einsetzt.  
15
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei in dem Titanoxid bis zu 40 Gew.-% des Titanoxids durch Wolframoxid ersetzt ist.  
20
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man das Verfahren kontinuierlich durchführt.  
25
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, wobei man das Verfahren diskontinuierlich durchführt.  
30
7. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:  
35
- (1) Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,  
40
- 45

5 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

10 (3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370°C und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

15 8. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

20 (1) Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

25 (2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste

30

35

40

45

flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

5

10

15

20

25

30

35

40

45

(3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemisches aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370°C und einem Druck von 0,1 bis  $30 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, das zusätzlich folgende 20 Stufe umfaßt:

(4) Nachkondensation des Produktgemisches bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

10. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

(1) Umsetzung mindestens eines Dinitrils und mindestens eines Diamins mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis  $35 \times 10^6$  Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemisches bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist, als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines

Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysators aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch 5 Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste 10 Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

15 (4) Nachkondensation der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemisches aus erster flüssiger und erster fester Phase bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid ent- 20 hält, erhalten werden.

25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus flüssiger und fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden, 30 und die gasförmige Phase abgetrennt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei die Umsetzung gemäß Stufe 1 mit einem Molverhältnis von in Summe Dinitril und Diamin zu Wasser von 1:1 bis 1:30 erfolgt.

35 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei in Stufe 3 die gasförmige oder flüssige Phase, die Wasser enthält, in einer Menge von 50 bis 1500 ml Wasser pro 1 kg erste flüssige oder erste feste Phase oder Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase zugesetzt wird.

40 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, wobei mindestens eine der in den jeweiligen Stufen erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen zurückgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei als Dinitril ein alpha,omega-Alkylendinitril mit einem Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) von 3 bis 11 C-Atomen oder ein Alkylaryldinitril mit 7 bis 12 C-Atomen umgesetzt wird.

5

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei man als Dinitril Adipodinitril einsetzt.

10 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei als Diamin ein alpha,omega-Alkylendiamin mit einem Alkylenrest (-CH<sub>2</sub>-) von 3 bis 14 C-Atomen oder ein Alkylaryldiamin mit 9 bis 14 C-Atomen eingesetzt wird.

15 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei man als Diamin Hexamethylen diamin einsetzt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei folgendes Gemisch eingesetzt wird:

20 von 50 bis 99,99 Gew.-% Dinitril und Diamin in Summe, von 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens einer Dicarbon

25 säure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ , $\omega$ -Dicarbonsäuren, aromatischen C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren und C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkandicarbon

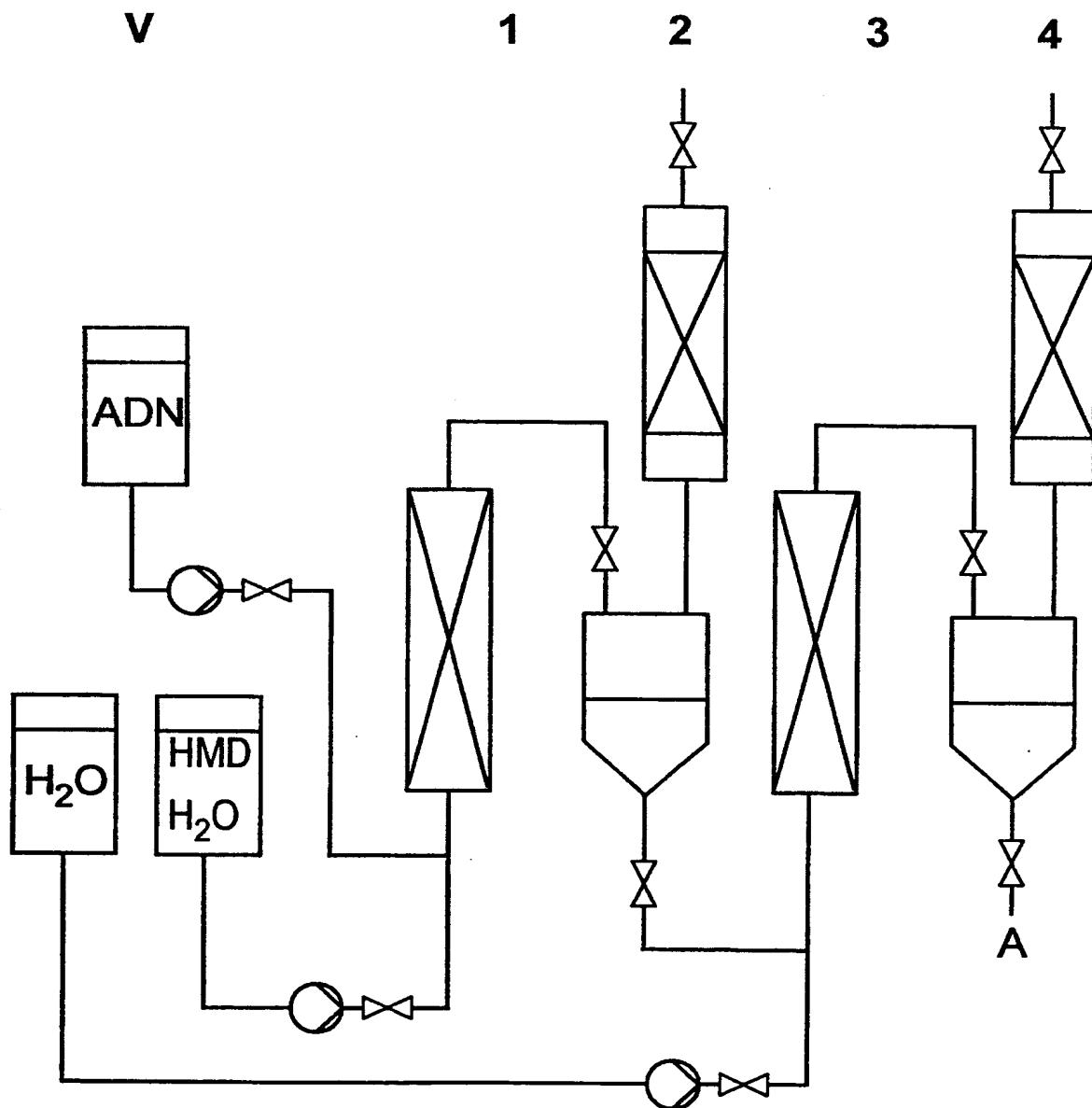
30 säuren, von 0 bis unter 50 Gew.-% eines Aminonitrils sowie von 0 bis 50 Gew.-% einer  $\alpha$ , $\omega$ -C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Aminosäure oder des entsprechenden Lactams,

35 von 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer anorganischen Säure oder deren Salz,

35 wobei die Summe der einzelnen Gew.-%-Angaben 100 % beträgt.

40 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei man das Diamin in Wasser gelöst einsetzt.

45 21. Polyamid, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/06566

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G69/28 C08G69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 702 047 A (BASF AG) 20 March 1996 (1996-03-20) claims 1,4-6 -----	21
A	EP 0 684 271 A (ZIMMER AG) 29 November 1995 (1995-11-29) claims -----	1-20
X	EP 0 684 271 A (ZIMMER AG) 29 November 1995 (1995-11-29) claims -----	21
A	WO 99 38908 A (BASF AG ET AL.) 5 August 1999 (1999-08-05) claims -----	1-20
P,A	WO 99 38908 A (BASF AG ET AL.) 5 August 1999 (1999-08-05) claims -----	1-21

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2000

Date of mailing of the international search report

17/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06566

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0702047	A 20-03-1996	DE 4430480	A	29-02-1996
		AT 174360	T	15-12-1998
		CA 2156954	A	28-02-1996
		CN 1136572	A, B	27-11-1996
		DE 59504475	D	21-01-1999
		ES 2124939	T	16-02-1999
		JP 8073588	A	19-03-1996
		SG 50649	A	20-07-1998
		US 5596070	A	21-01-1997
EP 0684271	A 29-11-1995	DE 4418540	A	30-11-1995
		CN 1112944	A, B	06-12-1995
		DE 59506870	D	28-10-1999
		ES 2138679	T	16-01-2000
		JP 8041196	A	13-02-1996
		US 5627257	A	06-05-1997
WO 9938908	A 05-08-1999	DE 19804023	A	05-08-1999
		AU 2923699	A	16-08-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/06566

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G69/28 C08G69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 702 047 A (BASF AG) 20. März 1996 (1996-03-20)	21
A	Ansprüche 1,4-6 ----	1-20
X	EP 0 684 271 A (ZIMMER AG) 29. November 1995 (1995-11-29)	21
A	Ansprüche ----	1-20
P,A	WO 99 38908 A (BASF AG ET AL.) 5. August 1999 (1999-08-05) Ansprüche -----	1-21

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. November 2000	17/11/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Boeker, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06566

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0702047 A	20-03-1996	DE	4430480 A	29-02-1996
		AT	174360 T	15-12-1998
		CA	2156954 A	28-02-1996
		CN	1136572 A, B	27-11-1996
		DE	59504475 D	21-01-1999
		ES	2124939 T	16-02-1999
		JP	8073588 A	19-03-1996
		SG	50649 A	20-07-1998
		US	5596070 A	21-01-1997
EP 0684271 A	29-11-1995	DE	4418540 A	30-11-1995
		CN	1112944 A, B	06-12-1995
		DE	59506870 D	28-10-1999
		ES	2138679 T	16-01-2000
		JP	8041196 A	13-02-1996
		US	5627257 A	06-05-1997
WO 9938908 A	05-08-1999	DE	19804023 A	05-08-1999
		AU	2923699 A	16-08-1999

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentamtliche) (Juli 1992)

**BEST AVAILABLE COPY**

THIS PAGE BLANK (USPTO)